

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091303 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 297/04, C08J 5/18 谷 7 9-4 Saitama (JP). 白木 利典 (SHIRAKI, Toshi-nori) [JP/JP]; 〒242-0028 神奈川県 大和市 桜森 2-1 6-1 4 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05210
- (22) 国際出願日: 2003年4月23日 (23.04.2003) (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-123510 2002年4月25日 (25.04.2002) JP
特願2002-341185 2002年11月25日 (25.11.2002) JP
特願2003-26606 2003年2月4日 (04.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星 進 (HOSHI, Susumu) [JP/JP]; 〒246-0035 神奈川県 横浜市 瀬谷区 下瀬谷 3-3 2-2 0 Kanagawa (JP). 毛利 政博 (MORI, Masahiro) [JP/JP]; 〒211-0051 神奈川県 川崎市 中原区 宮内 2-1 8-1 8 ニューハウジング 藤 1 0 3 Kanagawa (JP). 山浦 幸夫 (YAMAURA, Yukio) [JP/JP]; 〒339-0037 埼玉県 岩槻市 浮
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: ブロック共重合体及びその組成物

(57) Abstract: A block copolymer which is excellent in low-temperature shrinkage, natural shrinkage, rigidity, etc., has an excellent balance among material properties including blocking resistance, unsusceptibility to fusion with hot water, and impact resistance, and is reduced in fish eyes (FE) attributable to gels; or a product of hydrogenation of the block copolymer. Also provided are a heat-shrinkable film or heat-shrinkable multilayered film which comprises the (hydrogenated) block copolymer and is suitable for use in beverage container packaging, cap sealing, etc. The block copolymer comprises a vinylaromatic hydrocarbon and a conjugated diene in a proportion of from 60/40 to 90/10 by weight and has a number-average molecular weight as measured by gel permeation chromatography (GPC) of 30,000 to 500,000, wherein the vinylaromatic hydrocarbon incorporated in the block copolymer has a block percentage of 10 to 90 wt.%, the vinylaromatic hydrocarbon polymer blocks in the block copolymer have a peak molecular weight in the range of 5,000 to 30,000, and 40 to 80 wt.% of the vinylaromatic hydrocarbon polymer blocks each has a molecular weight of 35,000 or lower.

[続葉有]

WO 03/091303 A1



(57) 要約:

本発明は、低温収縮性、自然収縮性、剛性等に優れ、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイ（F E）が少ないブロック共重合体又はその水添物を提供する。また、本発明は、かかるブロック共重合体又はその水添物を用いて、飲料容器包装やキャップシール等に好適な熱収縮性フィルムや熱収縮性多層フィルムを提供する。本発明はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60／40～90／10、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量が3万～50万であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素のブロック率が10～90重量％であり、該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～80重量％が分子量35000以下であるブロック共重合体。

明 細 書

ブロック共重合体及びその組成物

<技術分野>

本発明は、熱収縮性フィルムに適した自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れたブロック共重合体及びその組成物に関する。

また、本発明は低温収縮性、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れ、ゲルに起因するフィッシュアイ（F E）が少ないシート・フィルム、熱収縮性フィルム及び熱収縮多層フィルムにする。

<背景技術>

ビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は、透明性、耐衝撃性等の特性を利用して射出成形用途、シート、フィルム等の押し出し成形用途等に使用されている。とりわけビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体樹脂を用いた熱収縮性フィルムは、従来使用されている塩化ビニル樹脂の残留モノマーや可塑剤の残留及び焼却時の塩化水素の発生の問題もないため、食品包装やキャップシール、ラベル等に利用されている。熱収縮性フィルムに必要な特性として自然収縮性、低温収縮性、透明性、機械強度、包装機械適性等の要求がある。これまで、これらの特性の向上と良好な物性バランスを得るため種々の検討がなされてきた。

例えば下記文献 1 には熱収縮性を改良するため、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を融点範囲内で余熱した後、延伸して熱収縮フィルムの製造方法が開示されている。下記文献 2 には機械特性、光学特性、延伸特性及び耐クラック特性等に優れる組成物を得るため、脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体含有量が 5 ～ 80 重量%で、ピカット軟化点が 90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不

飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物が開示されている。下記文献 3 には収縮特性、耐環境破壊性に優れた熱収縮性フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体のセグメントに特定の T_g を有する熱収縮性フィルムが開示されている。下記文献 4 には低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れる収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が 95～20 重量%で、ビカット軟化点が 90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を延伸した低温収縮性フィルムが開示されている。下記文献 5 には室温での自然収縮性を改良するため、スチレン系炭化水素と共役ジエン炭化水素からなるブロック共重合体とスチレン系炭化水素を含有した特定 T_g のランダム共重合体の組成物からなるポリスチレン系熱収縮フィルムが開示されている。下記文献 6 には透明性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物を得るため、特定構造のビニル芳香族炭化水素ブロックビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体ブロックを有するブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルの共重合体を含有する透明高強度樹脂組成物が開示されている。下記特許文献 7 には、低温収縮性、光学特性、耐クラック特性、寸法安定性等に優れる収縮フィルムを得るため、ビニル芳香族炭化水素含有量が 95～20 重量%で、ビカット軟化点が 90℃を超えないビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロックからなる共重合体との組成物を少なくとも 1 層有する多層低温収縮性フィルムが開示されている。下記特許文献 8 には、低温での熱収縮特性、収縮仕上がり性、自然収縮率、熱時、フィルム同士のブロッキングが発生しない熱収縮性フィルムを得るため、中間層が特定のビカット軟化点のスチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体を主成分とし、内外層が特定のビカット軟化点のスチレン-共役ジエンブロック共重合体を主成分とする特定の熱収縮率を有する多層熱収縮性ポリスチレン系フィルムが開示されている。

しかしながら、これらのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロッ

ク共重合体又は該ブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体共重合体の組成物は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び耐衝撃性のバランス及びゲルに起因するフィッシュアイ（F E）の抑制が十分でなく、これらの文献にはそれらを改良する方法に関して開示されていない。

[特許文献 1]

特開昭 5 7-3 4 9 2 1 号公報

[特許文献 2]

特開昭 5 9-2 2 1 3 4 8 号公報

[特許文献 3]

特開昭 6 0-2 2 4 5 2 0 号公報

[特許文献 4]

特開昭 6 1-2 5 8 1 9 号公報

[特許文献 5]

特開平 4-5 2 1 2 9 号公報

[特許文献 6]

特開平 7-2 1 6 1 8 7 号公報

[特許文献 7]

特開昭 6 1-4 1 5 4 4 号公報

[特許文献 8]

特開 2 0 0 2-4 6 2 3 1 号公報

本発明は、自然収縮性、低温収縮性、剛性、透明性及び耐衝撃性等の物性バランスに優れた熱収縮性フィルムに適したブロック共重合体及びその水添物、更にはそれらの組成物の提供を目的とする。また、本発明は前記の特性に加え、耐ブロッキング性、耐温水融着性及び F E が少ないシート・フィルム、熱収縮フィルム及び熱収縮多層フィルムの提供を目的とする。

<発明の開示>

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のブロック共重合体により上記の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60/40～90/10、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量が3万～50万であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素のブロック率が10～90重量%であり、該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体、に関する。

また、本発明は上記ブロック共重合体の水添物、及び上記ブロック共重合体又はその水添物からなるブロック共重合体組成物に関する。

更に、本発明は上記ブロック共重合体又はその水添物、或いはブロック共重合体組成物からなるシート・フィルム、熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムに関する。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60/40～90/10、好ましくは65/35～85/15、更に好ましくは70/30～83/17である。ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が60/40以上では剛性が優れ、90/10以下では耐衝撃性が向上した熱収縮性フィルムを得ることができる。尚、ブロック共重合体の水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、水添前のブロック共重合体のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

本発明のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は10～90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは25～80重量%である。ブロック率が10重量%以上では温水融着性に優れ、85重

量%以下で低温収縮性が優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。なお、剛性が良好なブロック共重合体を得る場合、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は50重量%を超え、90重量%以下、好ましくは60～85重量%、更に好ましくは65～80重量%であることが推奨される。尚、本発明においてビニル芳香族炭化水素ブロックとは平均重合度が約30以上のものを指す。

本発明のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素のブロック率は、水添前のブロック共重合体を四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法）で測定でき、該方法により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めた値を云う。

ブロック率（重量%）＝（ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量／ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量）×100

本発明において、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量は、40重量%を超え、85重量部以下、好ましくは45～83重量部、更に好ましくは50～80重量部であることが、低温収縮性と耐温水融着性とのバランス性能に優れた熱収縮性多層フィルムを得る上で推奨される。

本発明のブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは分子量5000～30000、好ましくは5000～20000、更に好ましくは5000～15000、とりわけ好ましくは7000～13000の範囲にピーク分子量を有する。特に好ましくは、分子量5000～30000、好ましくは5000～20000、更に好ましくは5000～15000、とりわけ好ましくは7000～13000の範囲、及び分子量35000～150000、好ましくは35000～130000、更に好ましくは35000～100000、とりわけ好ましくは40000～80000の範囲にそれぞれピーク分子量を有

する。

本発明のブロック共重合体において、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有することにより、自然収縮性と低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。また、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲と分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有することにより、自然収縮性、低温収縮性、耐温水融着性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

本発明のブロック共重合体は、該ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～80重量%、好ましくは45～80重量%、更に好ましくは50～75重量%、とりわけ好ましくは55～75重量%が分子量35000以下である。ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～80重量%が分子量35000以下の場合は自然収縮性と低温収縮性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。本発明において、ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量は、前述の酸化分解方法で得たブロック率の定量に用いたものと同じのビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分のものをゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で、分子量を特定するものである。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)用の単分散ポリスチレンをGPCにより、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成し、常法(例えば「ゲルクロマトグラフィー<基礎編>」講談社発行)に従って算出する。ピーク分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラムから求めることができ、分子量35000以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の割合は、ゲルパーミエーションクロマトグラムの面積比から求めることができる。ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素ブロックの分子量と分子量35000以下の量は、ビニル芳香族炭化水素の重量、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量及び重量比、重合反応性比、触媒量等を変えることによってコントロールすることができる。

本発明のブロック共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量（ポリスチレン換算分子量）が3万～50万、好ましくは5万～50万、更に好ましくは7万～30万の範囲であり、分子量が異なる複数のブロック共重合体の混合物であっても良い。ブロック共重合体の好ましいメルトフローインデックス（JISK-6870により測定。条件はG条件で温度200℃、荷重5Kg）は成形加工性の点から、0.1～100g/10min、0.5～50g/10min、更に好ましくは1～30g/10minであることが推奨される。分子量とメルトフローインデックスは重合に使用する触媒量により任意に調整できる。

本発明のブロック共重合体は、下記のいずれかのブロック共重合体混合物であることが好ましい。

（1）ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/5であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体（成分1）10～90重量部、及び

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体（成分2）90～10重量部、からなる（但し、成分1と成分2の合計量は100重量部、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも3重量%以上多い）請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

（2）ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/5であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体（成分1）10～90重量部、

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が

50/50～85/15であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有するブロック共重合体(成分3)90～10重量部、

からなる(但し、成分1と成分3の合計量は100重量部、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分3よりも3重量%以上多い)請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

(3) ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/5であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有するブロック共重合体(成分4)10～90重量部、

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体(成分2)90～10重量部、からなる(但し、成分4と成分2の合計量は100重量部、成分4のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも3重量%以上多い)請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

本発明のブロック共重合体がブロック共重合体混合物で、前記した成分1～4の組合せの混合物において、成分1と成分2の混合物からなる場合は、成分1が10～90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは20～80重量%であり、成分2は90～10重量%、好ましくは85～15重量%、更に好ましくは80～20重量%である(但し、成分1と成分2の合計量は100重量%)。本発明においては、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも少なくとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上多い。

本発明のブロック共重合体が成分1と成分3の混合物からなる場合は、成分1が10～90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは20～80重量%であり、成分3は90～10重量%、好ましくは85～15重量%、更に

好ましくは80～20重量%である（但し、成分1と成分3の合計量は100重量%）。本発明においては、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分3よりも少なくとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上多い。

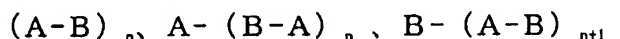
本発明のブロック共重合体が成分4と成分2の混合物からなる場合は、成分4が10～90重量%、好ましくは15～85重量%、更に好ましくは20～80重量%であり、成分2は90～10重量%、好ましくは85～15重量%、更に好ましくは80～20重量%である（但し、成分4と成分2の合計量は100重量%）。本発明においては、成分4のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも少なくとも3重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上多い。ブロック共重合体が混合物の各成分の組成比及びビニル芳香族炭化水素含有量の差がこの範囲内の場合は剛性、耐衝撃性に優れた熱収縮性フィルムを得ることができる。

本発明のブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対するビニル芳香族炭化水素単位数が1～3の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量は1～25重量%、好ましくは3～23重量%、更に好ましくは5～20重量%であることが推奨される。短連鎖ビニル炭化水素重合部分の含有量が1～25重量%の範囲では、剛性が高く、自然収縮性が良好である。短連鎖ビニル芳香族炭化水素の含有量は、ブロック共重合体をジクロロメタンに溶解し、オゾン（ O_3 ）にて酸化分解した後、得られたオゾニドをジエチルエーテル中で水素化アルミニウムリチウムにて還元、純水にて加水分解を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより定量できる（田中貴之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29、2051頁、1980年、を参照）。

短連鎖ビニル芳香族炭化水素部分の含有量は、ブロック共重合体の製造時におけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンが共重合する過程でのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量、重量比、重合反応性比等を変えることによりコントロ

ールすることができる。具体的な方法としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を連続的に重合系に供給して重合する、及び／又は極性化合物あるいはランダム化剤を使用してビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合する等の方法が採用できる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシド等が挙げられる。なお、後述するブロック共重合体中の共役ジエン単量体単位のマイクロ構造は、極性化合物等を所定量添加することによって調整することができる。

本発明のブロック共重合体(前記したブロック共重合体成分1～4を含む)は、ビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成されるセグメントを少なくとも1つと、共役ジエン単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体から構成されるセグメントを少なくとも1つ有する。該ブロック共重合体のポリマー構造は特に制限は無いが、例えば一般式、



(上式において、セグメントAはビニル芳香族炭化水素単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体、セグメントBは共役ジエン単独重合体及び／又はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体である。Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズ、1, 3ビス(N, N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、エポキシ化大豆油等のカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。n、k及びmは1以上の整数、一般的には1～5の整数である。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。)で表される線状ブロック共重合体やラジアルブロック共重合体、或いはこれらのポリマー構造の任意の混合物が使用でき

る。また、上記一般式で表されるラジアルブロック共重合体において、更にA及び／又はBが少なくとも一つXに結合していても良い。

セグメントA中のビニル芳香族炭化水素含有量($\{\text{セグメントA中のビニル芳香族炭化水素} / (\text{セグメントA中のビニル芳香族炭化水素} + \text{共役ジエン})\} \times 100$)とセグメントB中のビニル芳香族炭化水素含有量($\{\text{セグメントB中のビニル芳香族炭化水素} / (\text{セグメントB中のビニル芳香族炭化水素} + \text{共役ジエン})\} \times 100$)との関係は、セグメントAにおけるビニル芳香族炭化水素含有量のほうが、セグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素含有量より大である。セグメントAとセグメントBの好ましいビニル芳香族炭化水素含有量の差は5重量%以上であることが好ましい。本発明において、セグメントA、セグメントBにおけるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、テーパー（漸減）状に分布していてもよい。また該共重合体中には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がセグメント中にそれぞれ複数個共存してもよい。

本発明において、水添前のブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより得ることができる。

本発明に用いるビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレンなどがあるが、特に一般的なものはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

本発明のブロック共重合体において、(i) イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる共重合体ブロック、(i i) イソプレンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックおよび(i i i) イソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックの(i) ~ (i i i) の群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックが組み込まれていることが好ましい。ブタジエンとイソプレンの重量比が3/97~90/10、好ましくは5/95~85/15、更に好ましくは10/90~80/20であるブロック共重合体の場合、熱成形・加工等におけるゲル生成が少ない。

本発明において、水素添加前のブロック共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合使用してもよい。

また重合開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物であって、1分子中に1個のリチウムを含む化合物や1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1, 3-ブタジエンとの反応生成物等

が挙げられる。更に、米国特許第 5, 708, 092 号明細書、英国特許第 2, 241, 239 号明細書、米国特許第 5, 527, 753 号明細書等に開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。これらは 1 種のみならず 2 種以上混合使用してもよい。

本発明において、ブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般的に -10°C $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は 10 時間以内であり、特に好適には 0.5 \sim 5 時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなどをもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に制限されるものではない。更に重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が混入しないよう留意する必要がある。

本発明のブロック共重合体の水添物は、上記で得られた水素添加前のブロック共重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である (1) Ni、Pt、Pd、Ru 等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr 等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラー型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr 等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭 42-8704 号公報、特公昭 43-6636 号公報、特公昭 63-4841 号公報、特公平 1-37970 号公報、特公平 1-53851 号公報、特公平 2-9041 号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物があげられる。

チタノセン化合物としては、特開平 8-109219 号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の (置換) シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する

配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1～15MPa、好ましくは0.2～10MPa、更に好ましくは0.3～7MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

本発明のブロック共重合体の水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。熱安定性及び耐候性の良好なブロック共重合体水添物を得る場合、重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の70%を超える、好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上が水添されていることが推奨される。また、熱安定性の良好なブロック共重合体水添物を得る場合、水添添加率は3～70%、或いは5～65%、特に好ましくは10～60%にすることが好ましい。なお、共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下にすることが好ましい。水添添加率は、核磁気共鳴装置（NMR）により知ることができる。

本発明において、ブロック共重合体又はその水添物中の共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、前述の極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般に、ビニル結合量は5～90%、好ましくは10～80%、より好ましくは15～75%の範囲で設定できる。なお、本発明においてビニル結合量とは、1，2-ビニル結合と3，4-ビニル結合の合計量（但し、共役ジエンとして1，3-ブタジエンを使用した場合には、1，2-ビニル結合量）である。ビニル結合量は、核磁気共鳴装置（NMR）に

より把握することができる。

本発明において、温水融着性が特に優れたブロック共重合体水添物を得る場合、該ブロック共重合体水添物の示差走査熱量測定（DSC）チャートにおいて、20℃以上、好ましくは30℃以上、更に好ましくは45～100℃、とりわけ好ましくは50～90℃の温度範囲内に結晶化ピークを有するブロック共重合体水添物が好ましい。この結晶化ピーク熱量は3 J/g以上、好ましくは6 J/g以上、更に好ましくは10 J/g以上であることが好ましい。結晶化ピークを有するブロック共重合体水添物は、水添前のブロック共重合体中のビニル結合量を30%未満、好ましくは8～25%、更に好ましくは10～25%、とりわけ好ましくは12～20%に設定することにより得ることができる。特に水添前のブロック共重合体中にビニル結合量が8～25%、好ましくは10～20%、更に好ましくは10～18%である共役ジエン重合体セグメントを少なくとも1つ含有させることが推奨される。

本発明のブロック共重合体およびその水添物（以後、成分（A）と呼ぶ）は、ビニル芳香族炭化水素系重合体（以後、成分（B）と呼ぶ）とのブロック共重合体組成物として使用することができる。成分（A）と成分（B）の重量比は、99.9/0.1～20/80、好ましくは99.7/0.3～25/75、更に好ましくは99/1～30/70である。かかる重量比で成分（A）と成分（B）を組み合わせることで、剛性、耐ブロッキング性、自然収縮性に優れるブロック共重合体組成物を得ることができる。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素系重合体としては、下記のa)～c)から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

- a) スチレン系重合体
- b) 脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体
- c) ゴム変性スチレン系重合体

本発明に使用するa) スチレン系重合体はスチレンもしくはこれと共重合可能なモノマーを重合して得られるもの（但し、b)を除く）である。スチレンと共重合可能なモノマーとしては、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、無水マレ

イン酸等があげられる。スチレン系重合体としては、ポリスチレン、スチレン- α -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられるが、特に好ましいスチレン系重合体としてはポリスチレンをあげることができる。これらのスチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000~500000の重合体を使用できる。また、これらのスチレン系重合体は単独又は二種以上の混合物として使用でき、剛性改良剤として利用できる。

本発明で使用するb)脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の脂肪族不飽和カルボン酸エステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数C1~C12 好ましくはC2~C12 のアルコールとアクリル酸とのエステル、又はメタアクリル酸と炭素数C1~C12 好ましくは炭素数C2~C12 のアルコールとアクリル酸とのエステル、また α 、 β 不飽和ジカルボン酸、例えばフマル酸、イタコン酸、マレイン酸等と炭素数C1~C12 好ましくはC2~C12 のアルコールとのモノ又はジエステルから選ばれる少なくとも1種である。かかる脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体における脂肪族不飽和カルボン酸エステルの含有量は、一般に5~50重量%、好ましくは8~30重量%、更に好ましくは10~25重量%である。また、脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体におけるビカット軟化点は、50~95℃、好ましくは60~90℃、更に好ましくは65~85℃であることが推奨される。ビカット軟化温度は、厚さ3mmに圧縮成形したものを試験片とし、ASTM D-1525に準じて測定（荷重：1Kg、昇温速度：2℃/min）した値である。

好ましい脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体はアクリル酸n-ブチルとスチレンを主体とする共重合体であり、アクリル酸n-ブチルとスチレンの合計量が50重量%以上、更に好ましくはアクリル酸n-ブチルとスチレンの合計量が60重量%以上からなる脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体である。アクリル酸n-ブチルとスチレンを主体とする脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体を用いた熱収縮フィルムは収縮性、自然収縮性が良

好である。

なお、b) には、本発明の特性が維持される範囲内において、スチレン以外の上述したビニル芳香族炭化水素が共重合されていても良い。b) 脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の製造方法は、スチレン系樹脂を製造する公知の方法、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を用いることができる。これらの脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。

本発明で使用するc) ゴム変性スチレン系重合体はビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとエラストマーとの混合物を重合することによって得られ、重合方法としては懸濁重合、乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等が一般的に行われている。ビニル芳香族炭化水素と共重合可能なモノマーとしては α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等があげられる。又、共重合可能なエラストマーとしては天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ハイスチレンゴム等が使用される。

これらのエラストマーはビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマー100重量部に対して一般に3～50重量部該モノマーに溶解して或いはラテックス状で乳化重合、塊状重合、塊状-懸濁重合等に共される。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、耐衝撃性ゴム変性スチレン系重合体(HIPS)があげられ。ゴム変性スチレン系重合体は剛性、耐衝撃性、滑り性の改良剤として利用できる。これらのゴム変性スチレン系重合体の重量平均分子量は、一般に50000～500000の重合体を使用できる。ゴム変性スチレン系重合体の添加量は透明性維持を考慮すると0.1～10重量部が好ましい。

本発明で使用するビニル芳香族炭化水素系重合体としては、特に、MFR (G条件で温度200℃、荷重5Kg) は成形加工の点から0.1～100g/10min、好ましくは0.5～50g/10min、1～30g/10minであることが推奨される。

本発明のブロック共重合体、その水添物、及びブロック共重合体組成物には滑

剤として脂肪酸アミド、パラフィン及び炭化水素系樹脂、脂肪酸から選ばれる少なくとも1種をブロック共重合体又は水添ブロック共重合体100重量部に対して0.01～5重量部、好ましくは0.05～4重量部、更に好ましくは0.1～3重量部添加することによって、耐ブロッキング性が良好となる。

脂肪酸アミドとしては、ステアロアミド、オレイル・アミド、エルシル・アミド、ベヘン・アミド、高級脂肪酸のモノ又はビスアミド、エチレンビス・ステアロアミド、ステアリル・オレイルアミド、N-ステアリル・エルカアミド等があるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。パラフィン及び炭化水素系樹脂としてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、流動パラフィン、パラフィン系合成ワックス、ポリエチレン・ワックス、複合ワックス、モンタン・ワックス、炭化水素系ワックス、シリコーンオイル等があるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。

脂肪酸としては飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、N-置換脂肪酸等が挙げられる。すなわち、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、エルカ酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸、N-ステアリルステアリン酸、N-オレイルオレイン酸、N-ステアリルオレイン酸、N-オレイルステアリン酸、N-ステアリルエルカ酸、N-オレイルパルミチン酸、メチロールステアリン酸、メチロールベヘン酸等の置換脂肪酸、メチレンビスステアリン酸、エチレンビスカプリン酸、エチレンビスラウリン酸、エチレンビスステアリン酸、エチレンビスイソステアリン酸、エチレンビスヒドロキシステアリン酸、エチレンビスベヘン酸、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸、N, N'-ジステアリルアジピン酸、N, N'-ジステアリルセバシン酸等の飽和脂肪酸、エチレンビスオレイン酸、ヘキサメチレンビスオレイン酸、N, N'-ジオレイルアジピン酸、N, N'-ジオレイルセバシン酸等の不飽和脂肪酸、m-キシレンビスステアリン酸、N, N'-ジステアリルイソフタル酸等があるが、これらは単独或いは2種以上混合して使用できる。

本発明のブロック共重合体、その水添物、及びブロック共重合体組成物には紫外線吸収剤及び光安定剤としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾ

ール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤及び光安定剤をブロック共重合体又は水添ブロック共重合体100重量部に対して0.05～3重量部、好ましくは0.05～2.5重量部、更に好ましくは0.1～2重量部添加することによって、耐光性が向上する。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ・ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシ・ベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシ・ベンゾフェノン、1,4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1,6-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)ヘキサン等がある。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチル-フェニル)-5-クロロ・ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチル-フェニル)-5-クロロ・ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミジルメチル)フェノール等がある。

ヒンダード・アミン系光安定剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セパケート、ビス(1,2,6,6,6-ペンメチル-4-ピペリジル)セパケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアサスピロ[4,5]デカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2,2,6,6-テトラメチル-

4-ピペリジル] イミノ]], ポリ [6-モルホリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) イミノ]], 2-(3, 5-ジ・第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンダメチル-4-ピペリジル) 等がある。

本発明のブロック共重合体、その水添物、及びブロック共重合体組成物には安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル) エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体又は水添ブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、更に好ましくは0.1~2重量部添加することによって、ゲル抑制効果を得ることができる。安定剤が0.05重量部未満ではゲルを抑制する効果がなく、3重量部を超えて添加しても本発明以上のゲル抑制効果に寄与しない。

本発明のブロック共重合体、その水添物、及びブロック共重合体組成物にはn-オクタデシル3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ) メチル]-o-クレゾール、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン等のフェノール系安定剤の少なくとも1種をブロック共重合体100重量部に対して0.05~3重量部、トリス-(ノニルフェニル) フォスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ[d, f][1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル] オキシ]-N, N-ビス[2-[[2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル) ジベンゾ[d, f][1, 3, 2] ジオキサフォスフェフィン-6-イル] オキシ]-エチル]-エタンアミン、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) フォスファイト等の有機ホスフ

エート系、有機ホスファイト系安定剤の少なくとも１種をブロック共重合体又は水添ブロック共重合体１００重量部に対して０．０５～３重量部添加することができる。

本発明のブロック共重合体、その水添物、及びブロック共重合体組成物には、目的に応じて種々の重合体及び添加剤を添加することができる。好適な重合体としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物、本発明のブロック共重合体とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体樹脂等である。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体エラストマー又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素含有量が６０重量％未満、好ましくは１０～５０重量％で、本発明のブロック共重合体と同様の構造を有するものが使用でき、本発明のブロック共重合体１００重量部に対して０．５～３０重量部、好ましくは１～２０重量部配合することにより、耐衝撃性や伸び等を改善することができる。

ブロック共重合体エラストマーの水添物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体エラストマー中の共役ジエンに基づく不飽和二重結合の７０％以上、好ましくは８０％以上、更に好ましくは９０％以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が１０％以上、７０％未満、或いは１５％以上、６５％未満、所望によっては２０％以上、６０％未満にすることが好ましい。

本発明のブロック共重合体又はその水添物とは異なるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体樹脂は、ビニル芳香族炭化水素含有量が６０～９５重量％、好ましくは６５～９０重量％で、本発明のブロック共重合体と同様の構造を有するものが使用でき、本発明のブロック共重合体１００重量部に対して５～９０重量部、好ましくは１０～８０重量部配合することにより、耐衝撃性や剛性、伸び等を改善することができる。

その他の好適な添加剤としては、クマロンーインデン樹脂、テルペン樹脂、オ

イル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。又各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤等も添加できる。尚、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,5-ビス-[5'-t-ブチルベンゾオキサゾリル-(2)]チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物が使用できる。これらは、一般的に0.01~5重量%、好ましくは0.05~3重量%の範囲で用いられる。

本発明のブロック共重合体、その水添物、或いはブロック共重合体とビニル芳香族炭化水素系重合体からなるブロック共重合体組成物は、シート、フィルムや射出成形品等の各種成形材料等に使用することができる。

本発明のブロック共重合体、その水添物、或いはブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性1軸又は2軸延伸フィルムは、ブロック共重合体を通常のTダイ又は環状ダイからフラット状又はチューブ状に150~250℃、好ましくは170~220℃で押出成形し、得られた未延伸物を実質的に1軸延伸又は2軸延伸することにより得ることができる。

例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向又は円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルム又はシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、或いは別々に延伸する。

本発明においては、延伸温度60~110℃、好ましくは80~100℃で、縦方向及び／又は横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸す

るのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性フィルムが得にくく、110℃を超える場合は収縮特性の良好な物が得難い。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮包装用として好ましくなく、又8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異なってもよい。1軸延伸又は2軸延伸の熱収縮性フィルムは、次いで必要に応じて60～105℃、好ましくは80～95℃で短時間、例えば3～60秒間、好ましくは10～40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。

このようにして得られた熱収縮性のフィルムを熱収縮性包装用素材や熱収縮性ラベル用素材として使用するには、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、好ましくは10～55%、更に好ましくは15～50%であることが推奨される。熱収縮率がかかる範囲の場合、熱収縮率と自然収縮率のバランスに優れた熱収縮性フィルムが得られる。尚、本発明において65℃の熱収縮率は低温収縮性の尺度であり、1軸延伸又は2軸延伸フィルムを65℃の熱水、シリコーンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各延伸方向における熱収縮率である。本発明においては、上記熱収縮率の範囲において、熱収縮フィルム自体の自然収縮率が2.5%以下、好ましくは2.0%以下、更に好ましくは1.5%以下であることが推奨される。ここで熱収縮フィルム自体の自然収縮率とは、上記熱収縮率の範囲の熱収縮フィルムを35℃で5日間放置し、後述する式により算出した値である。

更に、本発明の1軸延伸または2軸延伸フィルムは、延伸方向における引張弾性率が7000～30000 Kg/cm²、好ましくは10000～25000 Kg/cm²であることが熱収縮包装材として必要である。延伸方向における引張弾性率が7000 Kg/cm²未満の場合は収縮包装工程においてヘタリを生じ正常な包装ができず好ましくなく、30000 Kg/cm²を超えるとフィルムの耐衝撃性が低下するため好ましくない。

本発明の１軸延伸又は２軸延伸フィルムを熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために１３０～３００℃、好ましくは１５０～２５０℃の温度で数秒から数分、好ましくは１～６０秒加熱して熱収縮させることができる。

本発明の熱収縮性フィルムは、少なくとも２層、好ましくは少なくとも３層構造を有する多層積層体であっても良い。多層積層体としての使用形態は、例えば特公平３－５３０６号公報に開示されている形態が具体例として挙げられる。本発明のブロック共重合体又は水添ブロック共重合体、或いはブロック共重合体組成物は中間層及び両外層に用いても良い。本発明のブロック共重合体、その水添物、或いはブロック共重合体組成物を多層フィルムに使用する場合、本発明のブロック共重合体、その水添物、或いはブロック共重合体組成物を使用したフィルム層以外の層は特に制限はなく、構成成分や組成等が異なる本発明のブロック共重合体、その水添物、或いはブロック共重合体組成物からなる層、または本発明以外のブロック共重合体や本発明以外のブロック共重合体と前記のビニル芳香族炭化水素系重合体との組成物を組み合わせた層であっても良い。またその他、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン系重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチル・アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等）アイオノマー樹脂、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ＡＢＳ樹脂、前記のビニル芳香族炭化水素系重合体等より少なくとも１種選ばれた成分が挙げられるが、好ましくは本発明以外のブロック共重合体或いは本発明以外のブロック共重合体と前記のビニル芳香族炭化水素系重合体との組成物、前記のビニル芳香族炭化水素系重合体である。

本発明において好ましい熱収縮性多層フィルムは、本発明のブロック共重合体又はその水添物、或いはブロック共重合体組成物からなる層を、多層フィルムの少なくとも１つの層とし、延伸方向における８０℃の熱収縮率が１０～８０％、好ましくは１５～７０％、更に好ましくは２０～６０％である熱収縮性多層フィルムである。かかる熱収縮性多層フィルムに使用するブロック共重合体又はその水添物は、本発明で規定する要件を満足し、ゲルパーミエーションクロマトグラ

フィー（GPC）測定において、分子量（ポリスチレン換算分子量）4万～30万、好ましくは4.5万～28万、更に好ましくは5万～28万の範囲に少なくとも2つのピークを有しており、しかも動的粘弾性測定において90～125℃、好ましくは92～123℃、更に好ましくは95～120℃の温度範囲に少なくとも一つの $\tan \delta$ ピーク温度が存在するブロック共重合体又はその水添物が好ましく、自然収縮性及び耐温水融着に優れる熱収縮性多層フィルムが得られる。

本発明において、動的粘弾性測定における関数 $\tan \delta$ は（株）レオロジ製粘弾性測定解析装置DVE-V4により測定した値であり、振動周波数35Hz、昇温速度3℃/minの条件で、厚さ0.5～2mmの試験片を用いて測定する。ピークを示す温度とは $\tan \delta$ の値の温度に対する変化量の第1次微分値が零となる温度を云う。この $\tan \delta$ のピーク温度はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、ブロック共重合体の分子量、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位数が1～3の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量等によって調整される。

熱収縮性多層フィルムに好適に使用できる本発明のブロック共重合体又はその水添物は、分子量が4万～30万の範囲に少なくとも2つのピークを有することで、剛性及び耐衝撃性の等の物性バランスに優れる。かかるブロック共重合体又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの組成と分子量の異なるブロック共重合体を混合する、或いは同一反応器内で分子量を調整して重合することによって得ることができる。同一反応器内での分子量の調整は開始剤を複数回添加する方法、重合活性末端に多官能カップリング剤を添加する方法或いは重合中に活性末端の一部を不活性化する方法等がある。重合中に活性末端の一部を不活性化する場合、アルコール、フェノール化合物、カルボン酸、アミン化合物、水などの活性水素含有化合物やケトン化合物、エポキシ化合物などを添加する方法が一般的である。

熱収縮性多層フィルムに好適に使用できる上記のブロック共重合体又はその水添物中に存在する少なくとも2つのピークを示す成分の割合は、最大分子量を示

す成分とその他の成分の重量比率が $10/90 \sim 90/10$ 、好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 、更に好ましくは $70/30 \sim 30/70$ であることが好ましい。これらの重量比率は、混合する場合は混合する各成分の重量割合、同一反応器内で重合す場合はその重合条件で把握することができる。また、ゲルパーミエーションクロマトグラムにおける各成分の面積比から把握することもできる。

本発明の熱収縮性多層フィルムは、延伸方向における 65°C の熱収縮率が $5 \sim 60\%$ 、好ましくは $10 \sim 55\%$ 、更に好ましくは $15 \sim 50\%$ であり、延伸方向における引張弾性率が $7000 \sim 30000 \text{ Kg/cm}^2$ 、好ましくは $10000 \sim 25000 \text{ Kg/cm}^2$ である熱収縮性多層フィルムを得ることもできる。

本発明の熱収縮性フィルム及び熱収縮性多層フィルムの厚さは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ で、内層と両表層との厚みの割合は $5/95 \sim 45/55$ 、好ましくは $10/90 \sim 35/65$ であることが推奨される。

本発明の熱収縮性フィルムは、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、菓子類の包装、衣類、文具等の包装等に利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用が挙げられる。

取り分け、本発明の1軸延伸熱収縮性フィルムは低温収縮性、剛性及び自然収縮性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性等が本発明のブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

尚、本発明の熱収縮性フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質

としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS）、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

尚、本発明の熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における65℃の熱収縮率は20%未満、好ましくは10%以下である。従って、本発明において熱収縮性ラベル様として1軸延伸するとは、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%で延伸方向と直交する方向の熱収縮率が20%未満になる様に延伸処理を施すことを云う。

<実施例>

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。表1、表2、表5、表6及び表7にブロック共重合体、表3にビニル芳香族炭化水素系重合体としてスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体及び汎用ポリスチレン、表7にスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）及び汎用ポリスチレン（GPPS）を示した。

（ブロック共重合体A-1～A-11の調製）

ブロック共重合体はシクロヘキサン溶媒中n-ブチルリチウムを触媒とし、テトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として、表1及び表2に示したスチレン含有量（重量%）、ブロック率（重量%）及びブロックスチレンの分子量を有するブロック共重合体を製造した。スチレン含有量はスチレンとブタジエン（イソプレンが入る場合はイソプレンも含む）の添加量で、ブロック率はセグメントA

とセグメントBのスチレン含有量で、ブロックスチレンの分子量はセグメントAとセグメントBのスチレン含有量、量比で調整した。なお、ブロック共重合体の調製において、モノマーはシクロヘキサンで濃度20重量%に希釈したものを使用した。

また、水添触媒は、窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス(η 5-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた水添触媒を使用した。

1) ブロック共重合体A-1

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下で1,3-ブタジエン12.5重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.049重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で15分間重合した。次にスチレン13.2重量部と1,3-ブタジエン1.5重量部を含むシクロヘキサン溶液を10分間連続的に添加して75℃で重合した後、5分間保持する工程を繰り返し5回行った。次にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.3倍モル加えた後、スチレン14重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.6倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

2) ブロック共重合体A-2～A-5

ブロック共重合体A-2～A-5はA-1と同様な方法で調製した。

3) ブロック共重合体A-6

ブロック共重合体A-6は組成が異なる成分1と成分2の2種類からなり、次のように製造した。

成分1は攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下で1, スチレン12重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.041重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部を添加し、75℃で20分間重合した。次にスチレン50重量部と1, 3-ブタジエン10重量部とイソプレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を10分間連続的に添加して75℃で重合した後、30分間保持した後、スチレン25重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止した。

成分2は攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン8重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.09重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.02重量部を添加し、75℃で15分間重合した。次にスチレン40重量部と1, 3-ブタジエン12.8重量部とイソプレン19.2重量部を含むシクロヘキサン溶液を5分間連続的に添加して75℃で30分間保持した後、スチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間重合した。その後、重合器にメタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止した。

成分1と成分2を重量比で60/40で混合した後、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体A-6を得た。

4) ブロック共重合体A-7、8

ブロック共重合体A-7、8はブロック共重合体A-6と同様な方法で調製した。

5) ブロック共重合体A-9

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン15重量部を

含むシクロヘキサン溶液に *n*-ブチルリチウムを 0.070 重量部、テトラメチルエチレンジアミンを 0.03 重量部添加し、75℃で20分間重合した。次に1, 3-ブタジエン1重量部とスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を1分間で添加し、更に75℃で20分間重合した。次にスチレン20重量部と1, 3-ブタジエン14重量部とイソプレン16重量部を含むシクロヘキサン溶液を30分間連続的に添加して75℃で重合した。次に1, 3-ブタジエン1重量部とスチレン18重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で20分間連続的に添加して重合した。その後、重合器にメタノールを *n*-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体を得た。

6) ブロック共重合体A-10

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液と *n*-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.135重量部添加し、75℃で30分間重合した。次に、1, 3-ブタジエン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、75℃で30分間重合した。その後、スチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加し、75℃で30分間重合した。次に、先に添加した *n*-ブチルリチウムに対してテトラメチルエチレンジアミンを0.2倍モル含むシクロヘキサン溶液を添加し、その後スチレン20重量部と1, 3-ブタジエン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を10分間連続的に添加して75℃で重合した後、30分間保持した、次に、メタノールを *n*-ブチルリチウムに対して0.7倍モル加えた後、スチレン20重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して75℃で30分間重合した。

次に、上記で得られたブロック共重合体の溶液に、水添触媒をブロック共重合体100重量部当たりチタンとして100 ppm添加し、水素圧0.7 MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオク

タデシルー 3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートをブロック共重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加した。

得られたブロック共重合体 A-10 の特性を表 5 に示した。なお、ブロック共重合体 A-10 の水添率は 98% であり、結晶化ピーク温度は 60℃、結晶化ピーク熱量は 16.5 J/g であった。

7) ブロック共重合体 A-11

ブロック共重合体 A-6 の成分 1 と成分 2 の調製に使用する *n*-ブチルリチウムの使用量を変える以外はブロック共重合体 A-6 と同様の方法でブロック共重合体混合物を得た。

次に、上記で得られたブロック共重合体混合物の溶液に、水添触媒をブロック共重合体 100 重量部当たりチタンとして 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシルー 3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートをブロック共重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加した。

得られたブロック共重合体 A-11 の特性を表 5 に示した。なお、ブロック共重合体 A-11 の水添率は、水添率が約 35% になるように水素量で調整し、約 35% であった。

(ブロック共重合体 C-1 ~ C-19 及び D-1 の調製)

表 5、表 6 及び表 7 に実施例で使用した、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも 1 つの重合体ブロックと共役ジエンからなる少なくとも 1 つの重合体ブロック及び共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる少なくとも 1 つの重合体ブロックを有するブロック共重合体を示した。ブロック共重合体はシクロヘキサン中でノルマルブチルリチウムを重合開始剤として、必要に応じて単連鎖スチレン含有量の調整のためテトラメチルエチレンジアミンをランダム化剤として添加、重合することによって得た。なお、ブロック共重合体の調製において、モノマーはシクロヘキサンで濃度 20 重量% に希釈したものを使用した。

8) ブロック共重合体C-1

ブロック共重合体C-1は次のようにして製造した。

<低分子量ブロック共重合体部>

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン35重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.088重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で25分間重合した後、更にスチレン10重量部、1,3-ブタジエン10重量部とイソプレン7重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で45分間重合した。次にスチレン38重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で25分間重合した。

<高分子量ブロック共重合体部>

攪拌機付きオートクレーブを用い、窒素ガス雰囲気下でスチレン35重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.043重量部、テトラメチルエチレンジアミンを0.03重量部添加し、75℃で25分間重合した後、更にスチレン10重量部、1,3-ブタジエン10重量部とイソプレン7重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で45分間重合した。次にスチレン38重量部を含むシクロヘキサン溶液を連続的に添加して75℃で25分間重合した。

上記の低分子量ブロック共重合体部と高分子量ブロック共重合体部の重合溶液を50/50の重量比で混合した後、メタノールをn-ブチルリチウムに対して0.9倍モル添加して重合を停止し、安定剤として2-t-アミル-6-[1-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-t-アミルフェニルアクリレートブロック共重合体組成物100重量部に対して0.6重量部を加えた後、脱溶媒してブロック共重合体C-1を得た。

9) ブロック共重合体C-2～C-9及びD-1

ブロック共重合体C-2～C-9及びD-1はC-1と同様な方法で調製した。

(脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体の調製)

スチレン-アクリル酸 *n*-ブチル共重合体 B-1、B-2 及び D-2 とスチレン-メチルメタアクリレート共重合体 D-3 は攪拌器付き 10 L オートクレープに、スチレンとアクリル酸 *n*-ブチル又はメチルメタアクリレートを表 2 及び表 7 に示す比率で 5 kg 添加し、同時にエチルベンゼン 0.3 kg と、MFR を調整するため 1, 1 ビス (*t*-ブチルパーオキシ) シクロヘキサンを 1 g 仕込み、110 ~ 150 °C で 2 ~ 10 時間重合後、ベント押出機で未反応スチレン、アクリル酸 *n*-ブチル、メチルメタアクリレート、エチルベンゼンを回収して製造した。得られた B-1 の MFR は 3.0 g / 10 min、B-2 の MFR 2.6 g / 10 min、D-2 の MFR は 3.4 g / 10 min、D-2 の MFR 3.1 g / 10 min であった。

(測定・評価方法)

実施例及び比較例に記載した測定、評価は以下の方法で行った。

1) スチレン含有量

ブロック共重合体や水添ブロック共重合体のスチレン含有量は、紫外分光光度計 (装置名 : UV-2450 ; 島津製作所製) を用いて測定した。

2) ブロックスチレン含有量及びブロック率

水添前のブロック共重合体を、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) でブロックスチレン含有量を測定した。また、ブロック率は同法により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分 (但し平均重合度が約 30 以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めた。

ブロック率 (重量%) = (ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量 / ブロック共重合体中の全ビニル芳香族炭化水素の重量) × 100

0

3) ブロックスチレンピーク分子量

ブロックスチレンピーク分子量は、GPC装置（米国、ウォーターズ製）を用い、2) で得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分を試料とし、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、試料濃度を約0.05重量%として42℃で測定した。尚、カラムはPhenomenex社製Phenogel 10⁴、10⁵、10⁶を用いた。ピーク分子量はGPC用単分散ポリスチレンをGPC測定し、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を基に、測定したクロマトチャートからピーク分子量を読み取った。

4) ブロックスチレンの35000以下の量

3) で得たクロマトチャートから、分子量分布曲線の全面積を求め、分子量35000以下の面積を分子量分布曲線の全面積で除した値を百分率で表した。

5) 短連鎖スチレン含有量

ブロック共重合体に含まれる短連鎖スチレン重合部分の含有量は、ブロック共重合体のジクロロメタン溶液にオゾン（O₃）濃度1.5%の酸素を150ml/分で通過させて酸化分解し、得られたオゾンドを、水素化アルミニウムリチウムを混合したジエチルエーテル中に滴下して還元した後、純水を滴下して加水分解し、炭酸カリウムを添加し塩析、濾過を行うことにより得られたビニル芳香族炭化水素成分のGPC測定を行い、得られたピークの面積比を算出することにより得た（田中康之、佐藤寿弥、仲二見泰伸「高分子学会予稿集」29, 2051頁、1980年、を参照）。

6) 数平均分子量

ブロック共重合体や水添ブロック共重合体の数平均分子量は、前記3)と同様の方法で測定した。数平均分子量はGPC用単分散ポリスチレンをGPC測定し、

そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を基に定法により数平均分子量を求めた。

7) ビニル結合量及び水素添加率

ブロック共重合体あるいは水添ブロック共重合体を用い、核磁気共鳴装置（装置名：DPX-400；ドイツ国、BRUKER社製）で測定した。

8) 結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

ブロック共重合体の水添物の結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量はDSC（装置名：DSC3200S；マックスサイエンス社製）で測定した。室温から30℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、その後10℃/分の降温速度で-100℃まで降温して結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが現れる温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

9) 動的粘弾性測定

ブロック共重合体や水添ブロック共重合体の動的粘弾性測定は、粘弾性測定装置DVE-V4（レオロジ（株）社製）を用い、振動周波数35Hz、昇温速度3℃/min、測定温度-100℃～150℃の範囲で、熱プレス圧縮成形で得た厚さ2.0mmのシートをサンプルとして測定した。熱プレス圧縮成形は、温度200℃、圧力150Kg/cm²、圧縮時間5分で行った。

10) 収縮率

65℃収縮率は、延伸フィルムを65℃のシリコンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (L - L_1) / L \times 100、$$

L：収縮前の長さ、L₁：収縮後の長さ。

また、熱収縮性多層フィルムの80℃収縮率は、80℃の温水中に10秒間浸

漬し、次式により算出した。

1 1) 自然収縮率

8 0℃で測定した収縮率が4 0 %の延伸フィルムを3 5℃で5 日間放置し、次式により算出した値である。

$$\text{自然収縮率 (\%)} = (L 2 - L 3) / L 2 \times 1 0 0、$$

L 2 : 放置前の長さ、L 3 : 放置後の長さ。

自然収縮率が小さいほど、自然収縮性は優れる。

また、熱収縮性多層フィルムの自然収縮率は、8 0℃収縮率が3 0 %の熱収縮多層フィルムを3 5℃で5 日間放置し、次式により算出した。

1 2) 引張弾性率及び破断伸び

J I S K-6 7 3 2に準拠し、引張速度5 mm/minでフィルムの延伸方向について測定した。試験片は幅を1 2. 7 mm、標線間を5 0 mmとした。測定温度は2 3℃で行った。単位はK g / c m²。

1 3) パンクチャー衝撃強度

J I S P-8 1 3 4に準拠して測定した。単位はK g · c m。

1 4) H a z e

延伸前のシート表面に流動パラフィンを塗布し、A S T M D 1 0 0 3に準拠して測定した。

1 5) ブロッキング性

縦5 c m×横5 c mの熱収縮性多層フィルム2 枚重ねて1 0 0 g / c m² Gの加重をかけ、4 0℃、7 日間放置し、フィルムのブロッキング状態を目視判定した。

<判定基準>

○：ブロッキングが認められない。

×：ブロッキングが認められる。

16) 温水融着性

延伸フィルムを直径約8cmのガラス瓶に巻き付け、70℃温水中に3本俵積みで5分間放置し、フィルムの融着状態を目視判定した。判定基準は7◎は全く融着していない、○は僅かに融着しているがすぐ離れる、×は融着してすぐには離れない。

17) FE

ブロック共重合体(I)を40mmシート押出機を用いて押出温度240℃の条件で厚さ0.3mmのシートを6時間連続シート成形し、運転開始5分後と6時間後のシート面積300cm²あたりの0.5mm以上のFE個数をそれぞれカウントし、相互のFE個数の差で評価した。

[実施例1～11、比較例1、2]

熱収縮性フィルム性能の測定は、表4に示したブロック共重合体：A-1～A-11、他のブロック共重合体：B-4（旭化成社製スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体タフプレン126）及びB-5（旭化成社製スチレン-ブタジエン系水添ブロック共重合体タフテック1041）、スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体：B-1、B-2、汎用ポリスチレン：B-3（エーアンド・エム スチレン株式会社製 A&Mポリスチレン685）の種類と量の組成物を40mm押出機を用いて200℃で厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後延伸温度を100℃（比較例5は100℃で延伸不可のため、110℃で延伸した）として、テンターを用いて横軸に延伸倍率を5倍に1軸延伸して厚さ約60μmの熱収縮性フィルムを得た。この熱収縮性フィルムのフィルム性能を表4に示した。本発明の熱収縮性フィルムの性能は引張弾性率で表される剛性、65℃収縮率で表される低温収縮性、自然収縮性、パンクチャー衝撃強度で表される耐衝撃性、温水融着性、

H a z e で表される透明性に優れていることが分かる。尚、表 4 に示したシート、フィルム性能は上記の方法で行った。

[実施例 1 2 ～ 1 9 及び比較例 3 ～ 6]

表 9 に示した配合組成物を、中層、表裏層とした 3 層シートを T ダイより押出し、縦方向に 1.2 倍の延伸を行い、厚さ 0.25 mm のシートに成形した。次いで、テンターにより横方向に 5 倍延伸して厚さ約 50 μ m の熱収縮フィルムを得た。中層と表層・裏層の厚みの比率 (%) は 15 (表層) / 70 (中層) / 15 (裏層) であった。得られた 3 層熱収縮フィルムの性能を表 9 に示した。尚、紫外線吸収剤として表裏層 100 重量部に対してアデカスタブ LA-32 (旭電化工業 (株) 社製) を 0.2 重量部添加した。尚、実施例に使用したスチレン系重合体、脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体、ゴム変性スチレン系重合体を表 7、滑剤を表 8 に示した。尚、表 9 に示したシート、フィルム性能は上記の方法で行った。

表1

	スチレン含量 (重量%)	ブタジエン/イブレン (重量比)	数平均分子量	ブロック率 (重量%)	ブロックスチレンのピーク 分子量	ブロックスチレンの 35000以下の量 (重量%)
A-1	80	100/0	148000	52	①12000 ②70000	63
A-2	74	50/50	132000	55	①9000 ②42000	67
A-3	72	30/70	128000	57	①9000 ②50000	71
A-4	58	100/0	120000	8	①8500 ②28000	76
A-5	93	50/50	187000	86	①13000 ②170000	12

表2

	スチレン含量 (重量%)	成分 (重量%)	数平均分子量	スチレン含量 (重量%)	ブタジエン/イソプレン (重量比)	ブロックスチレンのピーク 分子量	ブロック率 (重量%)	ブロックスチレンの 35000以下の量 (重量%)
A-6	79	(成分1) 60	163000	87	40/60	①23000	64	49
		(成分2) 40	74000	68	40/60	②108000 ①12000 ②243000		
A-7	77	(成分1) 50	163000	87	40/60	①24000	55	63
		(成分3) 50	80000	67	50/50	②112000 ①22000		
A-8	78	(成分4) 45	172000	90	30/70	①26000	54	62
		(成分2) 55	74000	68	40/60	①12000 ②243000		
A-9	70	—	105000	—	50/50	①18000 ②38000	50	74
A-10	75	—	51000	—	100/0	①12000 ②38000	73	69
A-11	79	(成分1) 60	148000	87	40/60	①19000	67	63
		(成分2) 40	68000	68	40/60	②96000 ①9500 ②39000		

表3

	スチレン含量 (重量%)
B-1	79
B-2	88
B-3	100

- ・B-1、2: スチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体
- ・B-3: A&Mポリスチレン685(エー・アンド・エム スチレン株式会社製)

表4

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2
配合組成	ブロック共重合体(A)	A-1	A-2	A-3	A-3	A-2	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-4	A-5
	の種類と量(重量%)	100	100	90	80	90	94	96	100	65	100	100	100	100
	スチレン系樹脂(B)等	—	—	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	—	B-1	—	—	—	—
	の種類と量(重量%)	—	—	10	20	10	6	4	—	35	—	—	—	—
シート・フィルム性能	引張弾性率 (Kg/cm ²)	16800	15800	16800	17300	17100	16300	15800	16300	16200	17600	16900	8100	20800
	ハンクチャー衝撃強度 (Kg・cm)	11	16	10	9	9	12	12	9	12	13	10	20以上	2以下
	Haze(%)	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.5	0.9	0.3	0.3	0.8	0.6	0.3	0.3
	65℃収縮率(%)	24	29	26	22	19	23	21	28	33	18	21	40	4
	自然収縮率(%)	0.13	0.09	0.11	0.15	0.23	0.12	0.15	0.11	0.08	0.17	0.14	1.6	6.2
温水融着性		○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	×	◎

・B-4:タフブレン126(旭化成(株)社製)

・B-5:タフデック1041(旭化成(株)社製)

表5

ブロック共重合体		ポリマー構造(*1)	組成比
C-1	成分(A-a)	S-B/I/S-S	35-10/10/7-38
	成分(A-b)	S-B/I/S-S	35-10/10/7-38
C-2	成分(A-a)	S-B/I/S-S	30-15/8/6-41
	成分(A-b)	S-B/I/S-S	30-15/8/6-41
C-3	成分(A-a)	B/S-S-B/I/S-S	8/5-25-1/6/8-47
	成分(A-b)	S-B/I/S-S	8/5-25-1/6/8-47
C-4	成分(A-a)	S-B/I/S-S	58-13/8/3-18
	成分(A-b)	S-B/I/S-S	31-21/14/5-29
C-5	成分(A-a)	(S-B/I/S)4-X	70-11/9/10
	成分(A-b)	(S-B/I/S)2-X	70-11/9/10
C-6	成分(A-a)	S-B-S	25-45-30
	成分(A-b)	S-B-S	25-45-30
C-7	成分(A-a)	S-B/I/S-S	45-1/1/3-50
	成分(A-b)	S-B/I/S-S	45-1/1/3-50
C-8	成分(A-a)	S-B/I/S-S	30-12/6/30-22
	成分(A-b)	S-B/I/S-S	30-12/6/30-22
C-9	成分(A)	S-B/I/-S	41-12/6-41
D-1	成分(A)	S-B/I/S-S	25-20/5/14-36

*1: B/Iはブタジエンとイソプレンの共重合体部、B/I/Sはブタジエンとイソプレンとスチレンの共重合体部、B/Sはブタジエンとスチレンの共重合体部、Sはポリスチレン部、Xは四塩化ケイ素の残基を示した。尚、安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*tert*-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体100重量部に対して0.3重量部を全てのブロック共重合体に添加した。

表6

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
スチレン含有量 (重量%)	83	77	85	72	80	55	98	82	82
ブタジエン含有量 (重量%)	10	15	9	17	11	45	1	12	12
イソプレン含有量 (重量%)	7	8	6	11	9	0	1	6	6
ブロックスチレン含有量 (重量部)	73	71	72	68	70	55	95	52	82
単連鎖スチレン含有量 (重量%)	10	4	12	3	9	0	2	31	0
Tan δ ピーク温度 (°C)	118	119	110	109	120	123	127	86	129
ブロック共重合体のピーク 分子重	160000	140000	190000	170000	140000	93000	142000	160000	—
成分(A-a)	70000	90000	65000	46000	70000	30000	68000	52000	130000
成分(A-a)/成分(A-b) 重量比	50/50	40/60	40/60	45/55	60/40	80/20	60/40	45/55	—

表7

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
スチレン含有量 (重量%)	75	82	90	HIPS	GPPS
ブタジエン含有量 (重量%)	20	-	-		
イソブレン含有量 (重量%)	5	-	-		
ブロックスチレン含有量 (重量部)	61	-	-		
単連鎖スチレン含有量 (重量%)	7	-	-		
メチルメタクリレート含有量 (重量%)	-	-	10		
アクリル酸 α -ブチル含有量 (重量%)	-	18	-		
ブロック共重合体の構造	*1	S-B/I/S-S	-		

・HIPS:A&Mポリスチレン475D(エーアンドエム(株)社製)

・GPPS:A&Mポリスチレン685(エーアンドエム(株)社製)

・ブロック共重合体D-1の数平均分子量は93000、単連鎖スチレン含有量は16重量%である。

表8

E-1	ステアロアミド
E-2	マイクロクリスタリンワックス
E-3	ステアリン酸

表 9

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例3	比較例4	比較例5
表層・裏層	ブロック共重合体 (重量%)	C-1 98	C-2 90	C-3 98	C-4 80	C-5 100	C-1 95	C-3 92	A-10 98	C-6 80	C-7 98	C-8 90
	スチレン系樹脂等 (重量%)	-	D-3 8	-	D-1 18	-	D-7 5	D-6 6	-	D-2 18	-	D-5 8
	溶剤 (重量部)	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2	D-4 2
	滑剤 (重量部)	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-1 0.2	E-2 0.5	E-3 0.5	E-1 0.2	-	E-1 0.2	E-1 0.2
内層	ブロック共重合体 (重量%)	D-1 60	D-1 60	D-1 60	D-1 60	D-1 60	D-1 60	C-4 50	D-1 60	D-1 60	D-1 60	D-1 60
	スチレン系樹脂等 (重量%)	D-2 40	D-2 40	D-2 40	D-2 40	D-2 40	D-2 40	D-2 50	D-2 40	D-2 40	D-2 40	D-2 40
物性	引張弾性率 kgf/cm ²	16900	17900	17700	17100	17400	16600	16400	16300	15400	19600	18300
	破断時の伸び %	140	100	110	120	130	170	190	170	220	40	70
	パンクチャー衝撃値 kgf-cm	5.2	4.6	4.8	4.9	5.0	5.6	5.7	5.6	6.4	2.4	3.2
	HAZE値 %	3.2	3.4	3.2	3.2	3.0	3.9	3.6	3.4	7.6	3.1	3.2
	80℃収縮率 %	28	23	26	26	27	27	27	30	29	14	17
	自然収縮率 %	1.6	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7	1.8	1.6	1.5	3.3	2.9
	温水融着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	ブロックグ性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	FE	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

・D-6:タフブレン126(旭化成(株)社製)

・D-7:タフテック1041(旭化成(株)社製)

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年4月25日出願の日本特許出願（特願2002-123510）、2002年11月25日出願の日本特許出願（特願2002-341185）、2003年2月4日出願の日本特許出願（特願2003-026606）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明のブロック共重合体や水添ブロック共重合体を使用した熱収縮性フィルムは透明で剛性、自然収縮性、低温収縮性、温水融着性及び耐衝撃性に優れることから、フィルムの薄肉化と寸法安定性及び低温収縮性を同時に達成でき、飲料容器包装やキャップシール及び各種ラベル等に好適に利用できる。

また、本発明のブロック共重合体や水添ブロック共重合体を使用した熱収縮性多層フィルムは、FEが少なく、自然収縮性、剛性、耐ブロッキング性、耐温水融着性、耐衝撃性さらに低温収縮性が良好である。このようにFEが少ない特長を生かして、各種印刷を施したラベルやキャップシール等種々の包装フィルム用途に好適に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が60/40～90/10、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量が3万～50万であるブロック共重合体で、該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素のブロック率が10～90重量%であり、該ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有し、該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの40～80重量%が分子量35000以下であるブロック共重合体。

2. 該ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有する請求項1に記載のブロック共重合体。

3. ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/5であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体（成分1）10～90重量部、及び

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体（成分2）90～10重量部、からなる（但し、成分1と成分2の合計量は100重量部、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも3重量%以上多い）請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

4. ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの

重量比が70/30～95/5であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体(成分1)10～90重量部、

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有するブロック共重合体(成分3)90～10重量部、

からなる(但し、成分1と成分3の合計量は100重量部、成分1のビニル芳香族炭化水素含有量は成分3よりも3重量%以上多い)請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

5. ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が70/30～95/5であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲にピーク分子量を有するブロック共重合体(成分4)10～90重量部、

ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が50/50～85/15であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックが分子量5000～30000の範囲及び分子量35000～150000の範囲にそれぞれピーク分子量を有するブロック共重合体(成分2)90～10重量部、
からなる(但し、成分4と成分2の合計量は100重量部、成分4のビニル芳香族炭化水素含有量は成分2よりも3重量%以上多い)請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

6. ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素全量に対する、ビニル芳香族炭化水素単位数が1～3の範囲の短連鎖ビニル芳香族炭化水素重合部分の含有量が、1～25重量%である請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

7. ブロック共重合体を構成する共役ジエンが、ブタジエンとイソプレン

からなり、該ブロック共重合体中のブタジエンとイソプレンの重量比が、 $3/97 \sim 90/10$ の範囲である請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

8. ブロック共重合体に、(i) イソプレンと1, 3-ブタジエンからなる共重合体ブロック、(ii) イソプレンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックおよび(iii) イソプレンと1, 3-ブタジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックの(i) ~ (iii)の群から選ばれる少なくとも1つの重合体ブロックが組み込まれている請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

9. 請求項1又は2に記載のブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体。

10. 示差走査熱量測定(DSC)チャートにおいて、 20°C 以上の温度領域に結晶化ピークを有する請求項9に記載の水添ブロック共重合体。

11. 請求項1又は2に記載のブロック共重合体又はその水添物である成分(A)と、ビニル芳香族炭化水素系重合体である成分(B)とからなり、成分(A)と成分(B)の重量比が $99.9/0.1 \sim 20/80$ であるブロック共重合体組成物。

12. 成分(B)のビニル芳香族炭化水素系重合体が、下記のa) ~ c)から選ばれる少なくとも1種である請求項11に記載のブロック共重合体組成物。

- a) スチレン系重合体
- b) 脂肪族不飽和カルボン酸エステル-スチレン共重合体
- c) ゴム変性スチレン系重合体

13. ブロック共重合体又はその水添物100重量部に対して、脂肪酸ア

ミド、パラフィン及び炭化水素系樹脂、脂肪酸から選ばれる少なくとも1種の滑剤を0.01～5重量部含有する請求項11に記載のブロック共重合体組成物。

14. ブロック共重合体又はその水添物100重量部に対して、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾールから選ばれる少なくとも1種の安定剤を0.05～3重量部含有する請求項11に記載のブロック共重合体組成物。

15. ブロック共重合体又はその水添物100重量部に対して、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダード・アミン系光安定剤から選ばれる少なくとも1種の紫外線吸収剤又は光安定剤を0.05～3重量部含有する請求項11に記載のブロック共重合体組成物。

16. 請求項1～15のいずれかに記載のブロック共重合体又はその水添物、或いはブロック共重合体組成物からなるシート・フィルム。

17. 請求項1～15のいずれかに記載のブロック共重合体又はその水添物、或いはブロック共重合体組成物からなるフィルムを延伸してなり、延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、延伸方向における引張弾性率が7000～30000Kg/cm²である熱収縮性フィルム。

18. 請求項1～15のいずれかに記載のブロック共重合体又はその水添物、或いはブロック共重合体組成物からなるフィルムを延伸してなる層を、多層フィルムの少なくとも1つの層とし、延伸方向における80℃の熱収縮率が10～80%である熱収縮性多層フィルム。

19. 分子量4万～30万の範囲に少なくとも2つのピーク分子量を有しており、しかも動的粘弾性測定において90～125℃の温度範囲に少なくとも一つのTan δピーク温度が存在する請求項1～15のいずれかに記載のブロック共重合体又はその水添物、或いはブロック共重合体組成物からなる層を、多層フィルムの少なくとも1つの層とする熱収縮性多層フィルム。

20. 延伸方向における65℃の熱収縮率が5～60%、延伸方向における引張弾性率が7000～30000 Kg/cm²である請求項18又は19に記載の熱収縮性多層フィルム。